

Д. В. Моисеев, В. И. Гончаров<sup>а</sup>, А. В. Аксенов

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ 2,3'-БИХИНОЛИНА

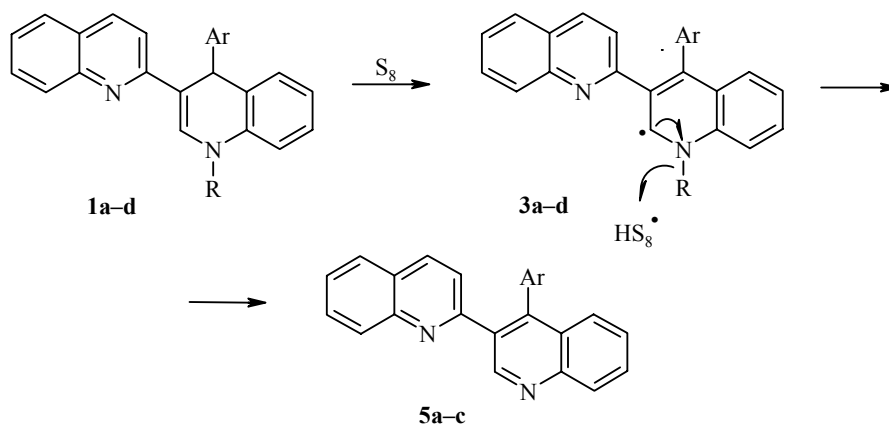
21.\* РЕАКЦИИ 1'-АЛКИЛ-4'-АРИЛ-1',4'-ДИГИДРО-2,3'-БИХИНОЛИНОВ  
И 1'-АЛКИЛ-2'-АРИЛ-1',2'-ДИГИДРО-2,3'-БИХИНОЛИНОВ  
С СЕРОЙ

Разработан метод синтеза 2'- и 4'-арил-2,3'-бихинолинов, основанный на реакции 1'-алкил-2'-арил-1',2'-дигидро-2,3'-бихинолинов и 1'-алкил-4'-арил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолинов с серой в ДМФА.

**Ключевые слова:** 2,3'-бихинолины, 1',2'-дигидро-2,3'-бихинолины, 1',4'-дигидро-2,3'-бихинолины, сера, дезалкилирование, окисление.

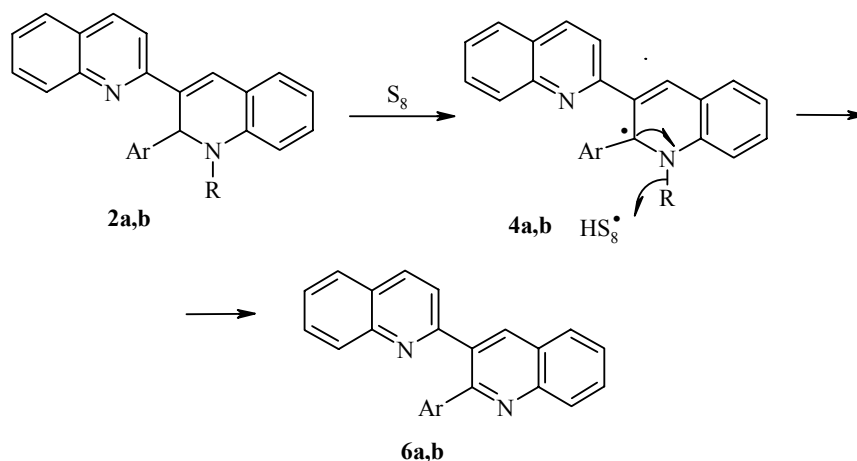
В продолжение исследований взаимодействия производных 2,3'-бихинолина с серой [2–6], мы изучили реакции 1'-алкил-4'-арил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолинов (**1**) и 1'-алкил-2'-арил-1',2'-дигидро-2,3'-бихинолинов (**2**) с этим реагентом.

Известно, что сера образует с аминами донорно-акцепторный комплекс [7], полный перенос электрона в котором приводит к ион-радикальным парам  $R_3N^+ \cdot S_8^-$  [8]. Обычным для катион-радикалов является отщепление протона [9], что наблюдается, в частности, при окислении дигидропиридинов (хинолинов). Превращения образующихся радикалов определяются электронными и стерическими эффектами заместителей R. Так, ранее мы показали, что при тиолировании 1'-алкил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолинов имеют значение как комплексообразование [5, 6], так и стерические факторы [5].



**1 a-c** R = Me, **d** R =  $CH_2CHCH_2$ ; **1, 5 a** Ar = Ph, **b** Ar =  $1-C_{10}H_7$ , **c, d** Ar = 3-индолил

\* Сообщение 20 см. [1].



**2 a, b** R = Me; **2, 6 a** Ar = Ph, **b** Ar = 1-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>

Мы предположили, что реакция соединений **1** и **2** с серой также приведет к соответствующим радикалам **3** и **4**. Однако вследствие стерических препятствий, создаваемых 2'-арилом, 4'-арилом и 3'-хинолилом, процесс завершится переносом 1'-алкила на S-радикал [10]. Таким образом, конечными продуктами реакции будут 2'- и 4'-арил-2,3'-бихинолины **5** и **6**.

Действительно, взаимодействие дигидропроизводных **1a–d** и **2a,b** с серой приводит к образованию соответствующих арилбихинолинов **5a–c** и **6a,b** с выходами 21–57%.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Известно, что на конкуренцию SET- и полярного механизма влияют стерические факторы. В соединениях **2a,b** существуют стерические препятствия подходу S-радикала к 1'-метилу со стороны 2'-заместителя. Это уменьшает вероятность одноэлектронного сдвига и способствует радикальным процессам. В реакциях **2a,b** с серой образуются сложные смеси веществ, из которых соединения **6a,b** выделяются трудно и с низкими выходами.

Увеличение выхода при дезалкилировании 4'-(3-индолил) производных **1c,d** по сравнению с 4'-фенилпроизводным **1a** можно объяснить π-донорностью индолильного заместителя. Вследствие этого облегчается как образование π-комплексов, так и последующий перенос электрона.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР регистрировали на приборе Bruker WP-200 (200 МГц) в CD<sub>3</sub>CN, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры получали на приборе MAT-311A, ИК спектры – на приборе Hitachi-215. Контроль за протеканием реакций и индивидуальностью синтезированных соединений осуществляли на пластинках Silufol UV-254, в системе этилацетат–петролейный эфир, 1 : 1.

Соединения **1** и **2** были получены методами [11, 12].

**Дегидрирование дигидробихинолинов 1, 2 серой** (общая методика). Смесь 2 ммоль 1'-R-2'-арил-1',2'-дигидро- или 1'-R-4'-арил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолина и 0.1 г (3 ммоль) элементарной серы в 10 мл ДМФА кипятят 3 ч. Реакционную смесь охлаждают, выливают в 100 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат.

**4'-Фенил-2,3'-бихинолин (5a, C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>)** получают из 1'-метил-4'-фенил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолина. Выход 35%. Т. пл. 133–134 °С (из бензола) (т. пл. 133–134 °С [13]). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H совпадает с приведенным в работе [13].

**4'-(1-Нафтил)-2,3'-бихинолин (5b, C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>)** получают из 1'-метил-4'-(1-нафтил)-1',4'-

дигидро-2,3'-бихинолина. Выход 42%. Т. пл. 158–159 °С (из смеси бензол–гексан) (т. пл. 158–159 °С [13]). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H совпадает с приведенным в работе [13].

**4'-(3-Индолил)-2,3'-бихинолин (5с)** получают из 1'-метил-4'-(3-индолил)-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолина (выход 57%) и из 1'-аллил-4'-(3-индолил)-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолина (выход 46%). Т. пл. 173–175 °С (из смеси бензол–гексан). ИК спектр (таблетки KBr), ν, см<sup>-1</sup>: 3210 (NH). Спектр ЯМР, δ, м. д. (J, Гц): 6.88 (1H, д, J<sub>4',5'</sub> = 7.95, J<sub>5',6'</sub> = 7.77, H-5'); 7.06 (1H, д, J<sub>3,4</sub> = 8.97, H-3); 7.08 (1H, д, J<sub>4',5'</sub> = 7.95, H-4''); 7.13 (1H, д, д, J<sub>5',6'</sub> = 7.77, J<sub>6',7'</sub> = 7.56, H-6''); 7.24 (1H, д, J<sub>2'-NH</sub> = 2.56, 2''-H); 7.48 (1H, д, J<sub>6',7'</sub> = 7.56, H-7''); 7.55 (1H, д, д, J<sub>5,6</sub> = 8.06, J<sub>6,7</sub> = 7.11, H-6); 7.56 (1H, д, J<sub>5,6'</sub> = 8.29, H-5'); 7.80 (4H, м, H-4,6',7,7'); 7.96 (1H, д, J<sub>5,6</sub> = 8.06, H-5); 8.11 (1H, д, J<sub>7,8'</sub> = 8.45, H-8'); 8.20 (1H, д, J<sub>7,8</sub> = 8.24, H-8); 9.31 (1H, с, H-4''); 9.64 (1H, уш. д, J<sub>2'-NH</sub> = 2.56, NH). Масс-спектр (70 эВ), m/z (I, %): 371 [M]<sup>+</sup> (82), 370 [M-1] (100). Найдено, %: С 84.14; Н 4.57; N 11.29. С<sub>26</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 84.07; Н 4.61; N 11.31.

**2'-Фенил-2,3'-бихинолин (6а, С<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>)** получают из 1'-метил-2'-фенил-1',2'-дигидро-2,3'-бихинолина. Выход 24%. Т. пл. 76–77 °С (из смеси бензол–гексан) (т. пл. 76–77 °С [14]). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H совпадает с приведенным в работе [14].

**2'-(1-Нафтил)-2,3'-бихинолин (6б, С<sub>28</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>)** получают из 1'-метил-2'-(1-нафтил)-1',2'-дигидро-2,3'-бихинолина. Выход 21%. Т. пл. 77–78 °С (из смеси бензол–гексан) (т. пл. 77–78 °С [14]). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H совпадает с приведенным в работе [14].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. С. Ляховненко, В. В. Трифонов, В. И. Гончаров, А. В. Аксенов, *XTC*, 1388 (2006).
2. Д. В. Моисеев, А. В. Аксенов, Ю. И. Смушкевич, *XTC*, 512 (2000). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **36**, 439 (2006)].
3. Д. В. Моисеев, А. В. Аксенов, *XTC*, 707 (2001). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **37**, 654 (2001)].
4. Д. В. Моисеев, А. В. Аксенов, *XTC*, 130 (2001). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **37**, 124 (2001)].
5. Д. В. Моисеев, А. В. Аксенов, *XTC*, 276 (2002). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **38**, 255 (2002)].
6. Д. В. Моисеев, Н. В. Демидова, В. И. Гончаров, А. В. Аксенов, *XTC*, 67 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 60 (2006)].
7. R. Mayer, *Z. Chem.*, No. 9, 321 (1973).
8. М. Г. Воронков, Н. С. Вязанкин, Э. Н. Дерягина, А. С. Нахманович, В. А. Усов, *Реакции серы с органическими соединениями*, Наука СО, Новосибирск, 1979, с. 39.
9. Д. Нонхибел, Дж. Уолтон, *Химия свободных радикалов*, Мир, Москва, 1977, 517 с.
10. A. Pross, *Acc. Chem. Res.*, **18**, 212 (1985).
11. А. В. Аксенов, Д. В. Моисеев, И. В. Боровлев, О. Н. Надеин, *XTC*, 1084 (2000). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **36**, 948 (2000)].
12. А. В. Аксенов, И. В. Аксенова, Ю. И. Смушкевич, *XTC*, 1065 (2001). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **37**, 976 (2001)].
13. А. В. Аксенов, И. В. Аксенова, И. В. Боровлев, Ю. И. Смушкевич, *XTC*, 1094 (1997). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **33**, 954 (1997)].
14. А. В. Аксенов, О. Н. Надеин, И. В. Боровлев, Ю. И. Смушкевич, *XTC*, 350 (1998). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **34**, 316 (1998)].

Ставропольский государственный университет,  
Ставрополь 355009, Россия  
e-mail: k-biochem-org@stavs.ru

Поступило 20.10.2005

<sup>a</sup>Ставропольская государственная медицинская  
академия, Ставрополь 355017, Россия  
e-mail: sigma@statel.stavropol.ru